Derwent Record

View: Expand Details Go to: Delphion Integrated View

M Email this to a friend

PDerwent Title:

Immobilising contaminants in materials of various consistencies, especially builder's rubble or soil - involves mixing with aluminium hydroxide, water and hydraulic binder to give neutral to alkaline mixture, useful especially for ground-work or foundation for buildings or roads

POriginal Title:

DE19607081A1: Verfahren zum Immobilisieren von Schadstoff und zum Verfestigen des

Immobilisats

BILFINGER & BERGER UMWELTVERFAHRENSTECHN Non-standard

company

PInventor:

ECKER M:

PAccession/

1997-426370 / 199940

Update:

PIPC Code:

A62D 3/00; B09C 1/00; C04B 18/08; C04B 18/16; C04B 22/06; E01B 3/00;

PDerwent Classes:

L02; P35; Q41; P43;

PManual Codes:

L02-D(Unclassified), L02-D09(Artificial floors and surfaces)

PDerwent Abstract:

(DE19607081A) Immobilising contaminant(s) in a material, especially builder's rubble or soil, involves adding water and (latent) hydraulic binder, the contaminated material is treated with aluminium hydroxide (I) and mixed, so that the pH of the mixture is 6-13, and the mixture is consolldated to a solid in which the contaminants in the contaminated phase are immobilised.

Use - The mixture or solid is used for building purposes, especially for making a surface suitable for

groundwork on the material or as a foundation for a building or road (all claimed).

Advantage - The method is suitable for treating contaminated materials of various consistencies. e.g. soil, ground, sludge, sand, building residues, dust, slag, salts, oil sludge, rock flour, builder's rubble, electro-filter ash etc. It is also possible to add large amounts of chloride, e.g. calcium

chloride, without premature hardening.

Dwg.0/0

PFamily:

PDF Patent

Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code

DE19607081A1 * 1997-08-28

8 · German A62D 3/00

Local appls.: DE1996001007081 Filed:1996-02-24 (96DE-1007081)

DE19607081C2 = 1999-09-09

199940

A62D 3/00 German

Local appls.: DE1996001007081 Filed:1996-02-24 (96DE-1007081)

PINPADOC Legal Status:

Show legal status actions

&First Claim:

Show all claims - 1. Verfahren zum Immobilisieren von einem oder mehreren Schadstoffen, mit dem oder mit denen ein Material, insbesondere Bauschutt- oder Bodenmaterial, kontaminiert ist, mittels Zugabe von Wasser und hydraulischem oder latent hydraulischem Bindemittel, dadurch gekennzelchnet, daß dem kontaminierten Material Aluminiumhydroxid zugegeben wird, das Gemenge gemischt wird, wobei der pH-Wert des Gemenges zwischen 6 und 13 beträgt, und das Gemenge sich zu einer Festsubstanz, in der die Schadstoffe in schadstoffhaltigen Phasen

immobilisiert sind, verfestigt.

Priority Number:

Application Number Filed Original Title
DE1996001007081 1996-02-24

PUnlinked

1502U 1503U 2020U

Registry Numbers:

Title Terms:

IMMOBILISE CONTAMINATE MATERIAL VARIOUS CONSISTENCY BUILD RUBBLE SOIL MIX ALUMINIUM HYDROXIDE WATER HYDRAULIC BIND NEUTRAL ALKALINE MIXTURE USEFUL

GROUND WORK FOUNDATION BUILD ROAD

Pricing Current charges

Derwent Searches: Boolean | Accession/Number | Advanced

Data copyright Thomson Derwent 2003

@ 1997-2004 Thomson

Research Subscriptions | Privacy Policy | Terms & Conditions | Site Map | Contact Us | Help

```
ANSWER 142 OF 321 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN
L4
AN
    127:238584 CA
    Entered STN: 21 Oct 1997
ED
   Solidification of waste solids with hydraulic binders
    Ecker, Michael
IN
    Bilfinger & Berger Umweltverfahrenstechnik Gmbh, Germany
PA
    Ger. Offen., 8 pp.
SO
    CODEN: GWXXBX
DT
    Patent
LA
    German
    ICM A62D003-00
IC
    ICS C04B018-16; C04B018-08; C04B022-06; E01B003-00
    60-4 (Waste Treatment and Disposal)
FAN . CNT 1
                     KIND DATE
                                          APPLICATION NO. DATE
    PATENT NO.
                     ----
                           _____
                           19970828
                                          DE 1996-19607081 19960224
    DE 19607081
                     A1
    DE 19607081
                      C2
                          1999,0909
                           19960224
PRAI DE 1996-19607081
AB Waste solids. mostly construction wastes or soils, are mixed with
    aluminum hydroxide at pH 6-13 and a hydraulic binder
     such as cement or fly ash, and solidified to
     immobilize pollutants such as heavy metals.
    solidification soil construction waste hydraulic binder
IT . Solid wastes
    Solid wastes
```



® BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

① Offenlegungsschrift② DE 196 07 081 A 1

(5) Int. Cl.⁶: A 62 D 3/00

C 04 B 18/16 C 04 B 18/08 C 04 B 22/06 E 01 B 3/00



DEUTSCHES PATENTAMT

(2) Aktenzeichen: 196 07 081.3
 (2) Anmeldetag: 24. 2. 96
 (3) Offenlegungstag: 28. 8. 97

(7) Anmelder:

Bilfinger + Berger Umweltverfahrenstechnik GmbH, 68219 Mannheim, DE

(74) Vertreter:

Pfeifer, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 76137 Karlsruhe

(72) Erfinder:

Ecker, Michael, 69221 Dossenheim, DE

6 Entgegenhaltungen:

DE-OS 1 95 30 801 DE-OS 44 30 446 DE-OS 42 44 380 DE-OS 41 29 488 DE-OS 24 26 641

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Verfahren zum Immobilisieren von Schadstoff und zum Verfestigen des Immobilisats
- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Immobilisieren von einem oder mehreren Schadstoffen, mit dem oder mit denen ein Material, insbesondere Bauschutt- oder Bodenmaterial, kontaminiert ist, mittels Zugabe von Wasser und hydraulischem oder latent hydraulischem Bindemittel. Erfindungsgemäß wird dem kontaminierten Material Aluminiumhydroxid zugegeben und das Gemenge gemischt, wobei der pH-Wert des Gemenges zwischen 6 und 13 beträgt. Das Gemenge verfestigt sich zu einer Festsubstanz, in der die Schadstoffe in schadstoffhaltigen Phasen immobilisiert sind.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Immobilisieren von einem oder mehreren Schadstoffen, mit dem oder mit denen ein Material, insbesondere Bauschuttoder Bodenmaterial, kontaminiert ist, mittels Zugabe von Wasser und hydraulischem oder latent hydraulischem Bindemittel.

In industriellen Verfahren, beispielsweise bei der Verbrennung von Müll, bei der Metallveredelung, beim Betrieb von Kohlekraftwerken, in Kokereien, in galvanischen Betrieben oder bei der Erzaufbereitung, fallen erhebliche Mengen schadstoffbelasteter Rückstände an. Aber nicht nur industrielle Abfallstoffe wie Schlacken, Gesteinsmehl, Abgase, Rauchgase von Verbrennungsanlagen und andere Abfallstoffe enthalten solche zahlreichen umweltbelastenden Schadstoffe organischer und anorganischer Natur; auch der Boden (d. h. das Erdreich) sowie die Gebäude bzw. der daraus gewonnene Bauschutt alter Industriestandorte (sogenannte Altiasten) ist häufig mit Schadstoffen kontaminiert. Solche Schadstoffe können beispielsweise Chloride oder Nitrate, beispielsweise in Form von Natrium- oder Kalziumsalzen, oder auch Schwermetalle in aufkonzentrierter Form sein. Weitere Rückstände sind primäre Schlacken und Aschen, die ebenfalls mit Schadstoffen angereichert sind. Die Rückstände fallen oft in feiner Form mit gro-Ber Oberfläche an, weshalb die darin enthaltenen Schadstoffe, insbesondere die Schwermetalle und auch die Salze, in hohem Maße mit Wasser eluierbar sind. Derartige Rückstände müssen deshalb als Sondermüll auf entsprechend geeigneten Sonderdeponien gelagert

Die Immobilisierung von Schadstoffen aus Altlasten und aus industriellen Rückständen gewinnt daher in der Umwelttechnik zunehmend an Bedeutung. Die Schadstoffimmobilisierung bezeichnet dabei das Überführen eines in Wasser löslichen Schadstoffes in eine schwerlösliche, im umgebenden chemischen Milieu weitgehend chemisch inerte Form.

Bei der Sanierung von Altlasten ist es gebräuchlich, hydraulische Bindemittel, Puzzolane und/oder Brandkalk zu dem mit Schadstoff kontaminierten Material zuzumischen. In den meisten Fällen erfolgt nur eine einfache Behandlung mit Zement, beispielsweise Hoch- 45 ofenzement. Manche Verfahren bedienen sich auch der Einkapselung schadstoffhaltiger Materialien in organische Bindemittel wie Bitumen oder Harze. Die alleinige Zugabe von Bindemitteln bewirkt zwei Effekte. Zum einen wird das mit Schadstoff kontaminierte Material 50 verfestigt, wodurch die Wasserdurchlässigkeit herabgesetzt und die Schadstoffe auf physikalische Weise eingekapselt werden. Zum anderen werden, da die meisten Schwermetalle im neutralen und alkalischen Milieu de ausgefällt.

Bei der physikalischen Einbindung von Schadstoffen infolge einer Minimierung der Wasserdurchlässigkeit wird ein Trägermaterial gebildet, das einen dichten Körper um den Schadstoff bildet, und diesen einschließt. Die 60 Erhärtung erfolgt durch die hydraulische Reaktion des Bindemittels, durch die die mechanische Stabilität verbessert wird. Eine chemische Reaktion der Schadstoffe, wodurch diese zuverlässig gebunden und immobilisiert werden, erfolgt dabei nicht.

Nachteilig bei diesen bekannten Verfahren ist, daß im Falle einer mechanischen Zerstörung des Immobilisatkörpers die Schadstoffe wieder freigesetzt werden. Fer-

ner sind manche Schwermetalle amphoter und werden im alkalischen Milieu hydraulischer Bindemittel verstärkt eluiert. Insbesondere bei hochbelasteten Rückständen ist eine zuverlässige Immobilisierung bei Ein-5 haltung vorgegebener Eluatwerte und unter Gewährleistung der erforderlichen Langzeitstabilität nicht gegeben. Hinzu kommt, daß bei höheren Konzentrationen von Zink, Blei oder Kupfer das Abbinden von Zement stark verzögert wird, wodurch es vor dem Abbinden 10 häufig zur Austrocknung und Rißbildung kommt.

Aus der Druckschrift EP 0 518 379 A2 ist ein Verfahren zur Entfernung von Schadstoffen aus Materialien bekannt, bei dem ein Absorptionsmittel aus wasserlöslichen Aluminaten bei einer Hydroxylionen-Konzentration verwendet wird, bei der die Ausfällung von Aluminiumhydroxid ausgeschlossen ist. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß wasserlösliche Aluminate in den meisten Fällen teuere Wirtschaftsgüter sind, und daß durch die wasserlöslichen Aluminate zusätzliche Ionen in das System eingebracht werden, was zu einer unnötigen Massenmehrung und zu einer evtl. Beeinträchtigung der der Absorption zugrundeliegenden Reaktion führen

Auch in industriellen Verbrennungsanlagen, insbesondere in Müllverbrennungsanlagen, fallen erhebliche Mengen schadstoffbelasteter Rückstände an. Die Rückstände enthalten im wesentlichen Kalziumsalze, insbesondere Chloride oder Sulfate, die unter anderem die in den verbrannten Stoffen enthaltenen Schadstoffe, insbesondere Schwermetalle, in aufkonzentrierter Form enthalten. Auch diese Schadstoffe müssen in nicht eluierbarer Form entsorgt werden. Bekannt ist, solche vor allem mit Schwermetallsalzen verunreinigten Rauchgasreinigungsrückstände mit Zement zu vermengen und in Untertagedeponien oder in Versatzbergwerken zu entsorgen.

Aus der DE 41 20 911 ist ein solches Verfahren bekannt, das insbesondere die Verfestigung zink- oder bleihaltiger staubförmiger Rückstände durch die Zugabe von Tonerdezement und Kalziumaluminat ermöglicht. Nachteilig dabei ist, daß mit dem Tonerdezement ein teueres Wirtschaftsgut verbraucht wird. Ferner binden Mischungen von Portland- und Tonerdezement beschleunigt ab. Dadurch sind die Verarbeitbarkeit des Gemenges und die quantitative Reaktion der Schadstoffe nicht gewährleistet. Das schnelle Abbinden führt ferner zu Spannungen und damit zu niedrigen Festigkeiten, hoher Wasserdurchlässigkeit und geringer Widerstandsfähigkeit gegenüber Witterung.

Der Erfindung liegt unter Berücksichtigung dieses Standes der Technik die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Immobilisieren von Schadstoff und zum Verfestigen des Immobilisats zu schaffen, das die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet. Mit dem erfinschwerlösliche Hydroxide bilden, Schwermetallhydroxi- 55 dungsgemäßen Verfahren soll es möglich sein, schadstoffbelastete Materialien unterschiedlicher Konsistenz und Zusammensetzung (Böden, Erdreich, Schlämme, Sande, Baurestmassen, Stäube, Schlacken, Salze, Ölschlämme, Gesteinsmehl, Bauschutt, Elektrofilterasche usw.) so zu behandeln, daß die Schadstoffe derart immobilisiert sind, daß eine bedenkenlose übertägige oder untertägige Deponierung oder Verwertung des resultierenden Materials möglich ist. Ferner soll auch die Zugabe hoher Mengen an Chlorid, beispielsweise Kalziumchlorid, möglich sein, ohne daß, wie bei den bekannten Verfahren die Erhärtung zu schnell eintritt, also eine ausreichende Durchmischung und Verarbeitbarkeit gewährleistet wird.

4

Diese Aufgabe wird bei einem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem kontaminierten Material Aluminiumhydroxid zugegeben wird, das Gemenge gemischt wird, wobei der pH-Wert des Gemenges zwischen 6 und 13 beträgt, und das Gemenge sich zu einer Festsubstanz, in der die Schadstoffe in schadstoffhaltigen Phasen immobilisiert sind, verfestigt.

Nach dem gegenwärtigen Stand der Erkenntnis über die Wirkungsweise des erfindungsgemäßen Verfahrens können die erzielten, sehr guten Eluatwerte der sich bildenden Festsubstanz dadurch erklärt werden, daß die Schadstoffe in aluminathydratische Speicherminerale eingebunden und das Speichermineral-Reststoffgemenge mechanisch verfestigt wird.

In der Natur kommen solche Aluminathydroxisalze in einer großen Vielfalt vor, zum Beispiel Ettringit, Hydrocalumit, Pyroaurit, Sjögrenit und Hydrotalkit. Ein Großteil dieser Minerale entsteht sekundär durch Verwitterungsprozesse. Das bedeutet zum einen, daß sie in den 20 meisten Fällen durch einfaches Ausfällen herstellbar sind und zum anderen, daß sie unter Umgebungsbedingungen stabil sind. Auch bei der Erstarrung von Portlandzement bilden sich aluminathaltige Hydratphasen. Tonerdezement erhärtet ausschließlich durch Bildung 25 aluminatischer Hydratationsprodukte. Aus der Zementchemie sind folgende Verbindungen unter den jeweiligen Trivialnamen bekannt:

Monosulfat: 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·nH₂O Monocarbonat: 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·nH₂O Monochlorid: 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·nH₂O (Friedelsches Salz)

Die bekannten aluminathaltigen Minerale besitzen ei- 35 ne breite chemische Variabilität und können eine große Anzahl von Substanzen, darunter auch Schadstoffe, einbauen. Die wichtigsten sind Schwermetall-Kationen wie Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Chrom, Cadmium, Blei, Mangan, Arsen, Antimon und Wismut; Anionen wie Chlorid, 40 Bromid, Iodid, Nitrat, Nitrit, Sulfat, Sulfit, Sulfid, Selenat, Selenit, Chromat, Arsenat, Wolframat, Vanadat, Permanganat, Borat, Cyanid, Fluorid; organische Anionen wie Formiat, Acetat, Sulfonate, Phenole. Die gebildeten Minerale sind sowohl im alkalischen Milieu von Zement 45 als auch unter normalatmosphärischen Bedingungen stabil. Manche der gebildeten Verbindungen sind sogar im leicht sauren Medium bis ca. pH 5 stabil. Sie können durch einfaches Ausfällen aus den Hydroxiden oder aus löslichen Salzen gebildet werden.

Für die Immobilisierung ist das Aluminiumhydroxid von zentraler Bedeutung. Das Aluminiumhydroxid kann mit Kalzium und einem einwertigen Anion X, beispielsweise Chlorid, Nitrat, Nitrit, gemäß der Reaktionsgleichung

$$3CaO + 2[Al(OH)_3] + CaX_2 + nH_2O$$

 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaX_2 \cdot (n+3)H_2O$

bzw. mit einem zweiwertigen Anion Y, beispielsweise 60 sam und nicht quantitativ. Sulfat, Carbonat, Sulfit, gemäß der Gleichung Bei dem erfindungsger

$$3CaO + 2[Al(OH)_3] + CaY + nH_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaY \cdot (n+3)H_2O$$

mit n = 6 bis 15 zu laminaren Kalziumaluminathydraten oder Kalziumferrathydraten vom Typ TCAH reagieren. Dabei steht TCAH für Tetrakalziumaluminathydrat (3CaO·Al₂O₃·Ca(OH)₂·nH₂O, oxidische Schreibweise). Die Erhärtung und Verfestigung erfolgt dabei aus zwei Gründen, nämlich einerseits durch den Verbrauch des Wassers aus dem Gemenge bei der Bildung der Hydratphasen und andererseits dadurch, daß sich die gebildeten Kalziumaluminat- oder Kalziumferrat-Plättchen untereinander verfilzen. Die Hydroxisalze vom Typ TCAH bilden komplexe Doppelschichtstrukturen, die aus einer positiv geladenen Hauptschicht

[Ca₂Al(OH)₆]+

und einer negativ geladenen Zwischenschicht

 $_{15} [X \cdot nH_2O]^- bzw.[1/2Y \cdot nH_2O]^-$

zusammengesetzt sind. Morphologisch bilden diese Phasen hexagonale oder pseudehexagonale Plättchen von wenigen µm Durchmesser. Der plättchenförmige Habitus der Hydratphasen bewirkt eine vorteilhafte mechanische Festigkeit des gebildeten Festkörpers. Die Hydroxisalze zeichnen sich durch eine gute chemische Stabilität in einem breiten chemischen Milieu aus.

Wenn Magnesium oder die Schwermetallkationen wie Kobalt, Nickel, Kupfer oder Zink vorhanden sind, können sich Hydratphasen vom Typ Hydrotalkit oder Sjögrenit/Pyroaurit (Mg₆Al₂[(OH)₁₆/CO₃]·4H₂O) bilden. Dabei kann Magnesium durch die genannten Schwermetalle ersetzt werden. Diese Phasen bilden ebenfalls laminare Doppelschichtstrukturen.

Bei Anwesenheit von Sulfat kann sich zusätzlich Monosulfat oder Ettringit bilden. Bei geringem Sulfatzusatz bildet sich Monosulfat, bei höherem Sulfatanteil Ettringit. Die Hydroxisalze des Typs Ettringit 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O besitzen nadeligen Habitus. Von Ettringit gebildete Festkörper erreichen erfahrungsgemäß nicht so hohe Festigkeiten wie Festkörper, die aus plättchenförmigen Bestandteilen bestehen. Auch in Kalziumaluminathydraten vom Typ Ettringit kann Kalzium teilweise durch Schwermetalle ersetzt werden.

Die bekannte Schadstoffimmobilisierung mittels Zement oder Flugasche beruht auf der Fällung von Schwermetallhydroxiden durch die Erhöhung des pH-Wertes und auf der physikalischen Einkapselung der Schadstoffe. In Zement und Flugasche sind Aluminate enthalten, die aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Zemente bzw. Filteraschen zu Ettringit bzw. laminaren Kalziumaluminathydraten reagieren, deren potentiell schadstoffaufnahmefähige Zwischenschicht bereits durch Sulfat oder Karbonat besetzt ist. Zur Bildung von Metall-Metall-Hydroxisalzen vom Typ Hydrotalkit kommt es in der Regel auch nicht, da das zweiwertige Kation in der Regel immer Kalzium ist. Die Bildung von Kalziumaluminathydroxisalzen bei der Verwendung von Zement oder Flugasche erfolgt direkt an der Oberfläche der Kalziumaluminat- oder Flugasche-Glas-Teilchen, auf der die Kalziumaluminathydrate aufwachsen. Diese Reaktion an den einzelnen Körnchen ist diffusionsgesteuert und demzufolge lang-

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Aluminiumhydroxisalze durch eine Reaktion des Aluminiumhydroxidgels mit den sich in Lösung befindenden Schadstoffen und gegebenenfalls Kalzium gebildet. Bei der Immobilisierung von Schwermetallen erfolgt zusätzlich eine Reaktion mit sich in Lösung befindenden Anionen wie Sulfat (beispielsweise aus der Flugasche und dem Zement) oder Carbonat (aus der Luft). Ein

günstiges Verhältnis von Aluminium zu Sulfat ist 2:1. Falls der Sulfat- oder Carbonatanteil nicht ausreicht, können diese Stoffe gesondert zugegeben werden, so daß sich die Hydroxisalze vom Typ Hydrotalkit bilden können. Bei TCAH-Strukturen ist dies in der Regel nicht erforderlich.

Beim Mischen des Gemenges bilden sich aus dem Aluminiumhydroxid, aus Kalziumhydroxid (das aus dem Bindemittel oder aus zusätzlich zugegebenem Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid stammt) und den Schadstoffen zusammen mit Wasser Kalziumaluminathydrate und Schwermetallaluminathydrate nadeliger oder plättchenförmiger Gestalt. Bei einem günstigen Anteil des Aluminiumhydroxids wird dabei ein Großteil der Schadstoffe in die Kristallstruktur der gebildeten Mineralpha- 15 sen eingebunden. Zu einem weiteren Anteil werden die Schadstoffe, insbesondere organische Verbindungen, beispielsweise polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, absorptiv an die entstehenden plättchenförmigen Hydratphasen gebunden, so daß die Schadstoffe nur 20 noch in sehr geringem Maße eluierbar sind. Durch das Bindemittel erfolgt eine Verfestigung des Immobiliats zu einer Festsubstanz.

Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, daß es zur Ermöglichung einer quantitativen Reaktion der 25 Schadstoffe von Bedeutung ist, in welcher Form das Aluminiumhydroxid in dem Gemenge vorliegt. Die Löslichkeit von Aluminiumhydroxid ist abhängig vom pH-Wert. Es ist im neutralen Bereich praktisch unlöslich und im sauren und alkalischen Bereich gut löslich. Erfin- 30 dungsgemäß beträgt der pH-Wert des Gemenges zwischen 6 und 13, vorzugsweise zwischen 6 und 9. Dies gilt insbesondere während der Immobilisierung. Bei der Verfestigung durch Zugabe von Bindemittel kann der er beispielsweise zwischen 12 und 13. In dem pH-Bereich zwischen 6 und 13 ist das Aluminiumhydroxid schwer löslich. Die Löslichkeit liegt bei pH 10 bei ca. 1 mg/l und im pH-Wert-Bereich zwischen 6 und 9 unter

Bei dem angegebenen pH-Wert-Bereich ist Aluminiumhydroxid in Form einer kolloidalen Lösung feindispers in dem Gemenge verteilt. Vorteilhafterweise ist das Aluminiumhydroxid homogen verteilt. In einer kolloidalen Lösung liegt die Teilchengröße etwa zwischen 10 45 und 100 nm, wobei die Übergänge zu dem molekulardispersen Gebiet (Teilchengröße kleiner als 1 nm) und grobdispersen Gebiet (Teilchengröße größer als 1000 nm) nicht scharf sind. Bei Teilchen im kolloiddispersen Gebiet zwischen 10 und 100 nm spricht man von 50 einer kolloidalen Lösung oder einem Sol Erfindungsgemäß reagiert das Aluminiumhydroxid bei der Immobilisierung der Schadstoffe in Form einer kolloidalen Lösung. Dies kann auch in Form eines Gels erfolgen. Ein durch Koagulation eines Sols entsteht. Ein Gel ist ein von Lösungsmittel durchtränktes, weitmaschiges Gerüst aus kolloiden Bauteilchen, die an einzelnen Punkten durch van der Waalsche oder chemische Kräfte miteinander verbunden sind.

Aufgrund der feindispersen, vorzugsweise homogenen Verteilung des Aluminiumhydroxids in dem Gemenge ist es aufgrund seiner hohen Oberfläche äußerst reaktiv. Dadurch kann eine quantitative Reaktion mit sich in Lösung befindenden Schadstoffen zu schwerlösli- 65 chen Aluminathydroxisalzen bewirkt werden. Die Schadstoffe können also direkt durch eine Reaktion mit dem Aluminiumhydroxid zu Phasen reagieren, in denen

sie immobilisiert sind.

Aluminiumhydroxid ist als industrieller Reststoff in verschiedenen Qualitäten kostengünstig verfügbar. Die Oualitäten unterscheiden sich vor allem im Wassergehalt, was Unterschiede in der Handhabung und beim Mischen bedingen kann. Das Aluminiumhydroxid kann in Form von Schlamm oder in trockener Form vorliegen. In der Regel wird Aluminiumhydroxid als industrieller Reststoff entsorgt. Das erfindungsgemäße Verfahren hat daher den Vorteil, daß dieser Stoff bei der Immobilisierung von Schadstoffen vorteilhaft verwendet werden kann und der normalerweise für die Entsorgung des Aluminiumhydroxids erforderliche Deponieraum eingespart wird. Aluminiumhydroxid ist in den meisten Fällen, im Gegensatz zu pulverförmigen Kalziumaluminaten (Zement) ein schwer handhabbares Material mit einem hohen Wasseranteil, das keinen Bindemittelcharakter besitzt.

Nach einem vorteilhaften Merkmal wird vorgeschlagen, daß das Aluminiumhydroxid in einer auf seinen Glührückstand bezogenen Menge von 1 bis 5 Gew.% zu dem kontaminierten Material zugemischt wird. Die Menge des für die Immobilisierung erforderlichen Aluminiumhydroxids hängt von dem Schadstoffgehalt ab. Vorteilhaft ist es, wenn dem Schadstoff bzw. den Schadstoffen mehr als 50 Mol%, bezogen auf die Summe der Schadstoffe, Aluminiumhydroxid zugemischt wird. Bei geringeren Anteilen werden nicht alle Schadstoffe immobilisiert. Vorteilhafterweise wird dem Schadstoff bzw. den Schadstoffen weniger als 500 Mol%, bezogen auf die Summe der Schadstoffe, bevorzugt weniger als 200 Mol% Aluminiumhydroxid zugemischt. Je nach den stöchiometrischen Verhältnissen ist 200 Mol% die maximale, für die quantitative Reaktion erforderliche Menge pH-Wert zunehmen; bei Verwendung von Zement liegt 35 an Aluminiumhydroxid. Darüberhinausgehendes, überschüssiges Aluminiumhydroxid reagiert zwar nicht, ein Überschuß an Aluminiumhydroxid bewirkt aber eine Beschleunigung der Reaktion oder eine höhere Sicherheit in bezug auf die Vollständigkeit der Reaktion. Allgemein ist es von Vorteil, wenn das Aluminiumhydroxid mindestens in einer solchen Menge zugegeben wird, das für alle Schadstoffionen in dem Kristallgitter der sich bildenden Hydroxisalze ein Bindungsplatz bereitgestellt

> Um eine vollständige Reaktion der Schadstoffe und eine günstige Festigkeit und Verwertbarkeit der entstehenden Festsubstanz zu erzielen, kann es vorteilhaft sein, wenn das kontaminierte Material oder das Gemenge zerkleinert wird. Eine vorteilhafte Ausführungsform besteht darin, daß das kontaminierte Material oder das Gemenge in Bruchstücke mit einem Durchmesser kleiner als 100 mm, bevorzugt kleiner als 80 mm zerkleinert

Das Zusammenmischen der Bestandteile des Gemen-Gel ist eine gallertartige, wasserhaltige Masse, die z. B. 55 ges kann je nach den praktischen Erfordernissen in unterschiedlicher Reihenfolge erfolgen. Um eine ausreichend gute Durchmischung der Bestandteile vor Einsetzen der Verfestigung zu erzielen, kann es vorteilhaft sein, wenn das Bindemittel erst nach dem Mischen des kontaminierten Materials mit dem Aluminiumhydroxid und dem Wasser zuzugeben wird. Insbesondere bei der Behandlung von bindigen Materialien oder von sehr stark belasteten Rückständen ist es vorteilhaft, zu Beginn nur Wasser, Aluminiumhydroxid und, sofern erforderlich, Kalziumoxid bzw. Kalziumhydroxid zuzugeben. Dadurch erniedrigt sich die Viskosität des Gemenges, wodurch eine ausreichende Homogenisierung zur Einbindung und Immobilisierung der Schadstoffe erreicht wird. Erst im Anschluß daran wird zur Verfestigung Zement oder Flugasche zugegeben.

Die Menge des zuzusetzenden Bindemittels beträgt vorteilhafterweise zwischen 5 und 30 Gew.%, bezogen auf das Gemenge, bevorzugt zwischen 10 und 20 Gew.%, und richtet sich nach der Art und Zusammensetzung des kontaminierten Materials und der gewünschten Festigkeit der Festsubstanz. Als Bindemittel eignen sich beispielsweise Zement, beispielsweise Flugaschen-, Hochofen- oder Portland-Zement, oder Flugasche aus der Kohleverbrennung. Es kommt Flugasche sowohl aus der Braunkohle- als auch der Steinkohleverbrennung in Betracht, wobei aufgrund des in der Regel höheren Kalziumgehaltes Braunkohle-Flugasche bevorzugt ist. Aus Kostengründen sollte vorteilhafterweise weniger als 1 Gew.%, bezogen auf das Gemenge, an Tonerdezement zugegeben werden. Das zugesetzte Bindemittel dient der Verbesserung der mechanischen Stabilität der Festsubstanz.

Die Verwendung von Flugasche in Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist besonders vorteilhaft. Durch das Aluminiumhydroxid wird das Abbinden der Flugasche beschleunigt, so daß bei der Verwendung gebräuchlicher Flugaschen die Verfestigung nach ein bis drei Tagen erfolgt. Dadurch ist die Reaktionszeit ausreichend lang, so daß sich schadstoffhaltige kristalline Phasen bilden können. Die Kombination von Aluminiumhydroxid und Flugasche ist wirtschaftlich besonders bedeutsam, da nur industrielle Reststoffe und keine hochwertigen Wirtschaftsgüter eingesetzt werden.

Vorteilhafterweise sollte mindestens soviel Bindemittel zugesetzt werden, daß bei der Verfestigung des Gemenges ein chemisches Milieu geschaffen wird, in dem die schadstoffhaltigen Phasen stabil sind. Mit anderen Worten sollte das Bindemittel so dosiert werden, daß die 35 Festsubstanz einen neutralen bis leicht alkalischen Bereich aufweist.

Die Menge des zugegebenen Wassers richtet sich weitgehend nach den praktischen Erfordernissen. Dabei sollte berücksichtigt werden, daß das Wasser zum Mi- 40 schen und zum Ermöglichen der Reaktionen benötigt wird. Überschußwasser, das bei der Immobilisierungsreaktion nicht verbraucht wird, wird bei der Verfestigung mit eingebunden. Das Masseverhältnis zwischen Wasser und Aluminium sollte in dem Gemenge vorteilhaf- 45 terweise auf einen Wert größer als 10:1 eingestellt werden. Bei Werten unter 10 ist die Viskosität in der Regel so hoch, daß das Gemenge nicht gut handhabbar ist. Auch sind dann die chemischen Reaktionen nicht vollständig, da sich das Aluminiumhydroxid nicht richtig 50 verteilen kann. Die jeweils optimale Wassermenge hängt ferner von der verwendeten Mischtechnik ab, wobei die Mischung in einem Zwangsmischer, einem Freifallmischer oder einem Durchlaufmischer erfolgen kann. In einem Freifallmischer und in einem Zwangsmischer 55 entsteht sehr schnell ein Aluminiumhydroxidgel. Bei Verwendung eines Durchlaufmischers kann es empfehlenswert sein, das Aluminiumhydroxid im Anmachwasser zu dispergieren. Eine solche Dispersion besitzt eine außerordentlich hohe Oberfläche und reagiert sehr 60 schnell mit den anwesenden Kalziumionen und Schadstoffen zu Kalziumaluminathydraten bzw. Schwermetallaluminathydraten. In der Regel wird es vorteilhaft sein, wenn der Anteil des Wassers, bezogen auf das Gemenge, auf einen Wert von 10 bis 50 Vol% einge- 65 stellt wird.

Als Lieferant für die benötigten Kalziumionen kann es, insbesondere bei Verwendung kalziumarmer Binde-

mittel, beispielsweise kalziumarmer Braunkohle-Flugasche, vorteilhaft sein, wenn dem Gemenge Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid zugegeben wird. Ein evtl. Überschuß an Kalzium reagiert dabei nicht zu Alumi-5 nathydraten, sondern dient nur als Bindemittelkomponente zur Verfestigung. Das Kalzium wird bei der İmmobilisierung von Anionen zur Bildung von Kalziumaluminathydraten benötigt. Das Kalzium kann durch Zement oder Flugasche eingebracht werden. Wird weder Zement noch Flugasche verwendet bzw. ist die Flugasche kalziumarm, kann die Zugabe von Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid als Kalziumlieferant erforderlich sein. Das optimale Molverhältnis für die Bildung der Kalziumaluminathydrate ist $Ca^{2+}:Al^{3+}=2:1$. Überschüssiges Kalzium dient dann als Bindemittelkomponente.

Die Flugasche bringt somit nicht nur Kalzium in das Gemenge ein, sondern dient auch zum Verfestigen des Immobilisates und zum Einbinden des zum Mischen benötigten Wassers. Typische Zusammensetzungen von Braunkohleflugasche sind: CaO 18-44%, Al₂O₃ 2-13%, Fe₂O₃ 8-24%, SiO₂ 15-34%.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in vorteilhafter Weise zum Immobilisieren und Verfestigen von kontaminiertem Material in Form von Bauschutt, der beispielsweise Mörtel, Klinker, Beton oder Ziegelmauerwerk umfassen kann, und gegebenenfalls auch Bodenmaterial (also Erdreich) enthält, oder für kontaminiertes Material in Form eines Rauchgasreinigungsrückstandes einer Verbrennungsanlage, insbesondere aus einer Müllverbrennungsanlage, geeignet. In Fällen, in denen der Rauchgasreinigungsrückstand selbst genügend Kalzium enthält, kann die Zugabe von Bindemittel ganz oder teilweise entfallen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Schadstoffe immobilisiert und in einer Festsubstanz verfestigt werden, die ein oder mehrere der folgenden Anionen umfassen: Chlorid, Bromid, Carbonat, Jodid, Nitrat, Nitrit, Sulfit, Selenat, Selenit, Chromat, Borat, Cyanid, Fluorid, Sulfid, Arsenat, Wolframat, Vanadat, Permanganat, Sulfat. Auch organische Schadstoffe, insbesondere Formiat, Acetat, Sulfonate, Phenole und polyzyklische aromatische Kohlenwassersoffe, können immobilisiert werden. Zu den immobilisierbaren Schwermetall-Kationen gehören beispielsweise Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Chrom, Cadmium, Blei, Mangan, Arsen, Antimon, Wismut.

Im Rahmen der Erfindung wurde gefunden, daß durch die chemische Reaktion des feindispergierten Aluminiumhydroxids mit Kalzium. Schadstoffen und Wasser in dem angegebenen pH-Wert-Bereich zu Hydratphasen, die natürlichen Mineralien oder Erstarrungsprodukten von Zement ähnlich sind, eine sehr hohe Einbindung der Schadstoffe erzielt und eine gute mechanische Festigkeit der Festsubstanz, deren Einsatz für bauliche Maßnahmen möglich ist, erreicht wird. Das erfindungsgemä-Be Verfahren ist dazu geeignet, die genannten Schadstoffe auf unter- oder oberirdischen Deponien unbedenklich zu lagern, da die Eluierbarkeit der Schadstoffe erheblich reduziert wird. Die Eluateigenschaften können durch die Erfindung so verbessert werden, daß eine obertägige Deponierung bedenkenlos möglich ist. Nach einem anderen vorteilhaften Merkmal wird vorgeschlagen, daß das Gemenge oder die Festsubstanz zur Schaffung einer auf der Festsubstanz gründungsfähigen Fläche verwendet wird. Unter einer gründungsfähigen Fläche wird dabei ein mit einem Bauwerk belastbarer Untergrund verstanden. Die gründungsfähige Fläche kann beispielsweise durch Auffüllen einer Baugrube oder durch Erhöhung des vorhandenen Geländes geschaffen werden. Andere vorteilhafte Anwendungen sind in einem Fundament eines Bauwerks oder als Unterbau einer Straße zu sehen. Eine weitere vorteilhafte Anwendung besteht in der in-situ-Immobilisierung einer schadstoffhaltigen Deponie, z. B. durch Injektion oder mit Hilfe von Bohr- oder Fräswerkzeugen (Mixed-In-Place-Technik).

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Festsubstanz zeichnet sich durch eine ausreichende mechanische Festigkeit und eine gute Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen, insbesondere gegenüber
Feuchtigkeit aus, so daß sie ohne weiteres im Bauwesen
sowohl im Hoch- als auch im Tiefbau verwendet werden
15
kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in weiten Grenzen den praktischen Bedingungen anpaßbar. So können beliebige Konsistenzen für die Verarbeitung und unterschiedliche Erstarrungs- und Erhärtungszeiten eingestellt werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auch hochbelastete Rückstände, die lösliche Schwermetallsalze enthalten, insbesondere Rauchgasreinigungsrückstände aus Müllverbrennungsanlagen, unproblematisch 25 immobilisiert und verfestigt werden. Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, daß Aluminiumhydroxid gegenüber zementverzögernden und zementbeschleunigenden Stoffen weitgehend umempfindlich reagiert. Durch die Einbindung der Schadstoffe in Speicherminerale 30 wird eine innere, chemische Barriere gebildet. Eine weitere Sicherheit wird durch die physikalische Einbindung der Speicherminerale in ein festes Korngefüge gebildet. Ferner sind die, beispielsweise durch das Abbinden der Flugasche, entstehenden Kalziumaluminathydrate in der Lage, evtl. Schadstoffausträge zu puffern und bieten dadurch eine zusätzliche Sicherheit. Selbst bei der Verwendung niedriger Bindemittelanteile entstehen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Immobilisate mit außerordentlich geringer Eluierbarkeit.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist auch die Immobilisierung und Verfestigung von Schlämmen, wie z. B. Ölschlämmen, möglich. Durch Einrühren der erfindungsgemäßen Bestandteile in ölhaltige Schwämme, kann innerhalb weniger Tage ein fester, dichter Beton, 45 der hervorragende Eluateigenschaften aufweist, erhalten werden.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Immobilisierung hochbelasteter Rückstände vor Ort, beispielsweise am Ort einer industriellen Altlast, erfolgen kann, ohne daß ein Transport der Schadstoffe oder des schadstoffhaltigen Materials erforderlich ist. Das verfestigte Immobilisat kann vor Ort oder im lokalen Bereich sinnvoll verwendet werden.

Die Verfestigung des Immobilisats durch Einbringen sydraulischer oder latent hydraulischer Bindemittel hat den Vorteil, daß das für die Reaktion der Schadstoffe und zum Mischen erforderliche Überschußwasser, das bei der Immobilisierung der Schadstoffe nicht verbraucht wird, bei der Verfestigung eingebunden wird. Durch die Verfestigung wird ein mechanischer Abtrag und somit die unkontrollierte Verbreitung des schadstoffhaltigen Immobilisates verhindert. Durch die Verfestigung wird ein monolithischer Körper mit geringer Oberfläche geschaffen, wodurch die Eluierbarkeit der Schadstoffe weiter vermindert wird. Dabei werden die schadstoffhaltigen Minerale in ein für sie stabiles chemisches Milieu eingebunden, wodurch die Langzeitstabili-

tät des Immobilisates verbessert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt somit überraschenderweise auch in pH-Bereichen zu einer vorteilhaften Immobilisierung von Schadstoffen, in denen das Aluminiumhydroxid schwerlöslich ist. Aufgrund der sehr hohen Oberfläche des Aluminiumhydroxidgels läuft die Reaktion je nach Schadstoff, Umgebungstemperatur und Mischtechnik im Zeitraum von wenigen Minuten bis einigen Stunden quantitativ ab. Vorteilhaft bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß dabei nicht die Einstellung von hohen pH-Werten erforderlich ist, also pH-Wert erhöhende Gefahrstoffe nicht notwendig sind, und daß keine teueren Wirtschaftsgüter wie Tonerdezement erforderlich sind. Zur Verfestigung des Immobilisates sind nur geringe Mengen an Bindemittel erforderlich. Die Matrix des Immobilisates wird weitgehend aus den schadstoffbelasteten Ausgangsstoffen ge-

Die Bildung der Kristalle vom Typ TCAH, Hydrotalkit und Ettringit verläuft parallel. Zusätzlich bilden sich Mischkristalle. Die Anionen werden vorwiegend in TCAH-Strukturen gebunden, wobei zwei einwertige bzw. ein zweiwertiges Anion pro TCAH-Molekül gebunden werden kann. Das Verhältnis von anionischem Schadstoff zu Al³⁺ ist daher vorzugsweise größer als 0,5. Die Kationen werden vorzugsweise in Hydrotalkit-Strukturen eingebunden, in die sechs zweiwertige Kationen pro zwei Hydrotalkit-Moleküle eingebunden werden können. Das Verhältnis von Schadstoff zu Al³⁺ ist bei den Kationen daher vorzugsweise größer als 0,33.

Die Immobilisierung der Schadstoffe und die Verfestigung des Immobilisates erfolgt vorteilhafterweise gleichzeitig in einer einzigen chemischen Reaktion.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand ausgewählter Verfahrensbeispiele erläutert.

Beispiel 1

Beim Abbruch eines ehemaligen Galvanikgebäudes 40 fiel Bauschutt in Form von Mörtel, Klinker, Beton und Ziegelmauerwerk an, der vorwiegend mit Nickel sowie mit anderen Schwermetallen kontaminiert war. Die Schadstoffe befanden sich dabei nicht nur an der Oberfläche der Bruchstücke, sondern waren durch offene Poren auch in das Innere des Materials eingedrungen. Zusätzlich war auch der umgebende, rollige Boden dieser Altlast mit Schadstoffen kontaminiert. Der Bauschutt wurde auf Bruchstücke von etwa 80 mm Größe zerkleinert und im Verhältnis 1:1 mit dem unbehandelten, kontaminierten Erdreich in einem Freifallmischer gemischt. Das Bauschutt-Boden-Gemisch enthielt einen Anteil von Schwermetallen von ca. 1 bis 2 Massen%. Nach dem Mischen des kontaminierten Materials wurde Aluminiumhydroxid in kolloidaler Lösung als Gel mit einem Wassergehalt von 85% und in einem Mengenanteil von 10 Massen% zu dem kontaminierten Material zugemischt. Ferner wurde dem Gemenge 20 Massen% Wasser zugegeben.

Das Gemenge wurde dann für etwa eine halbe Stunde zur Erzielung einer gleichmäßigen Durchmischung mit dem Aluminiumhydroxidgel in dem Freifallmischer gemischt. Hierbei werden bereits die Schadstoffe immobilisiert. Der pH-Wert lag dabei im neutralen Bereich bei pH 7. Die Viskosität des Gemenges war niedrig; es hatte eine mit Transportbeton vergleichbare Viskosität, d. h. es war dünnflüssig und gießfähig. Gegen Ende der Durchmischung wurde bereits damit begonnen, Braunkohle-Flugasche zuzugeben. Hierbei erhöhte sich der

12

pH-Wert auf einen Betrag zwischen 12 und 13. Grundsätzlich ist es zwar vorteilhafter, die Flugasche erst nach Abschluß der Durchmischung zuzugeben, da durch sie das für die chemische Reaktion erforderliche Wasser entzogen wird. Bei der erforderlichen Menge von 15 Massen% an Flugasche ist es jedoch aus technischen Gründen nicht immer möglich, solange zu warten, da ansonsten die gesamte Verarbeitungsdauer zu lang wird.

Das entstehende Gemenge wurde vor Ort in Gruben 10 von 2 m Tiefe, 5 m Breite und 10 m Länge verfüllt, so daß keine Transportkosten zum Abtransport anfielen. In den Gruben härtete das Gemenge zu einer Festsubstanz aus. Die Festigkeit, die dabei erzielt wird, hängt von der Art und der Menge des Bindemittels ab. In dem Anwendungsbeispiel dienten die ausgefüllten Gruben als neuer Baugrund, d. h. die Festsubstanz erreichte eine gründungsfähige Festigkeit.

Die Erstarrung des Gemenges trat nach ca. 24 Stunden ein. Die Endfestigkeit wurde nach ca. 14 Tagen erzeicht und betrug ca. 4 N/mm² Druckfestigkeit. Die Endfestigkeit hängt von der Art und der Menge des verwendeten Bindemittels ab. Die Festsubstanz könnte gleichermaßen als Fundament oder als Unterbau für eine Straße verwendet werden, da auch in diesen Fällen kein 25 mechanischer Abrieb erfolgt.

Beispiel 2

Zu 10 kg eines Boden-Bauschutt-Gemisches aus dem 30 in unbehandeltem Zustand 1 mg Zn/l Wasser eluierten, wurden in einem Freifallmischer 1,7 l Wasser, 1 kg Aluminiumhydroxidgel mit einem Glührückstand von 10% und 1,5 kg Braunkohle Flugasche gegeben. Das Gemenge wurde 20 Minuten gemischt. Unmittelbar nach dem 35 Mischen wurde eine Probe gemäß DIN 38414 S4 (DEV S4) eluiert. Der Eluatwert betrug unter 0,02 mg Zn/l Wasser. Das Material härtete nach 2 Tagen aus.

Beispiel 3 40

Aus Boden, der Rückstände aus der Erzaufbereitung enthielt, eluierten 5 mg Zink und 7 mg Blei/I Wasser. 10 kg dieses Bodens wurden in einem Freifallmischer mit 1,5 1 Wasser, 1 kg Aluminiumhydroxidgel (wie in Beispiel 2) und 1 kg Braunkohle-Flugasche gegeben. Das Gemenge wurde 30 Minuten lang gemischt. Unmittelbar nach dem Mischen wurde gemäß DEV S4 eluiert. Die Eluatwerte betrugen für Zink unter 0,02 mg/l und für Blei 0,03 mg/l. Das Gemenge erhärtete nach 3 Tagen. Nach sieben Tagen betrug die einaxiale Druckfestigkeit 4 N/mm².

Beispiel 4

Aus einem stark mit Nickel kontaminierten Boden-Bauschutt-Gemisch aus dem Bereich einer ehemaligen Galvanik eluierten im unbehandelten Zustand 20 mg Nickel/I Wasser. Durch 25minütiges Mischen von 10 kg des Materials mit 1,5 I Wasser, 1 kg Aluminiumhydroxidgel (wie in Beispiel 2) und 1,2 kg Braunkohleflugasche wurden die Eluatwerte nach DEV S4 auf 0,07 mg Nickel/I Wasser gesenkt. Das Gemenge erhärtete nach 3 Tagen.

Beispiel 5

Eine stark mit Nickel kontaminierte Altlast aus einer

Galvanik enthielt im Eluat 7500 mg Nickel/I Wasser. In einem Freifallmischer wurden 4 kg des Materials 20 Minuten lang mit 1,5 l Wasser und 2 kg Aluminiumhydroxidgel (wie in Beispiel 2) gemischt. Im Anschluß daran wurde 1,3 kg Hochofenzement zugegeben und nochmals für 5 Minuten gemischt. Der danach bestimmte Eluatwert betrug unter 0,01 mg Nickel/I Wasser. Das Gemenge härtete innerhalb eines Tages aus.

Beispiel 6

Aus einer Hausmüllverbrennungsanlage stammende Elektrofilterasche, die mineralogisch vor allem aus Anhydrit (Kalziumsulfat), Portlandit (Kalziumhydroxid), Kalziumhydroxidchlorid, Kalzit (Kalziumcarbonat) und Quarz (Siliziumdioxid) bestand, wurde mit Aluminiumhydroxidgel und Hochofenzement behandelt. Die Mischung erfolgte in einem Normmischer nach DIN 1164, die Mischdauer betrug 10 Minuten. Das Mischungsverhältnis betrug 1 kg Mülverbrennungsanlagen-Filterasche, 0,5 kg Aluminiumhydroxidgel (wie Beispiel 2) und 0,06 kg Hochofenzement. Der Eluatwert für Zink lag bei dem Ausgangsstoff bei 9,6 mg Zink/l Wasser, für das verfestigte Immobilisat betrug er 0,04 mg Zink/l Wasser.

Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Immobilisieren von einem oder mehreren Schadstoffen, mit dem oder mit denen ein Material, insbesondere Bauschutt- oder Bodenmaterial, kontaminiert ist, mittels Zugabe von Wasser und hydraulischem oder latent hydraulischem Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß dem kontaminierten Material Aluminiumhydroxid zugegeben wird, das Gemenge gemischt wird, wobei der pH-Wert des Gemenges zwischen 6 und 13 beträgt, und das Gemenge sich zu einer Festsubstanz, in der die Schadstoffe in schadstoffhaltigen Phasen immobilisiert sind, verfestigt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumhydroxid in dem Gemenge oder in Wasser homogen verteilt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Immobilisierung das Aluminiumhydroxid in dem Gemenge als kolloidale Lösung vorliegt.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Immobilisierung das Aluminiumhydroxid mit dem sich in Lösung befindenden Schadstoff oder den sich in Lösung befindenden Schadstoffen zu schwerlöslichen Hydroxisalzen reagiert.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Aluminiumhydroxid in einer auf seinen Glührückstand bezogenen Menge von 1 bis 5 Gewichtsprozent zu dem kontaminierten Material zugemischt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schadstoff oder den Schadstoffen mehr als 50 Mol%, bezogen auf die Summe der Schadstoffe, Aluminiumhydroxid zugemischt wird.
 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Schadstoff oder den Schadstoffen weniger als 500 Mol%, bezogen auf die Summe der Schadstoffe, bevorzugt weniger als 200 Mol%, Aluminiumhydroxid zugemischt wird.
- 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, daß das Aluminiumhydroxid mindestens in einer solchen Menge zugegeben wird, daß für alle Schadstoffionen in dem Kristallgitter der sich bildenden Hydroxisalze ein Bindungsplatz bereitgestellt ist.

 Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kontaminierte Material oder das Gemenge zerkleinert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das kontaminierte Material oder das 10 Gemenge in Bruchstücke mit einem Durchmesser kleiner als 100 mm, bevorzugt kleiner als 80 mm zerkleinert wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kontaminierte Material einen 15 Rauchgasreinigungsrückstand einer Verbrennungsanlage, insbesondere aus einer Müllverbrennungsanlage, umfaßt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß kein hydraulisches oder latent hydraulisches Bindemittel zugesetzt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kontaminierte Material Bauschutt in Form von Mörtel, Klinker, Beton oder Ziegelmauerwerk umfaßt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schadstoff ein oder mehrere der folgenden Anionen umfaßt, die in der Festsubstanz immobilisiert werden: Chlorid, Bromid, Carbonat, Jodid, Nitrat, Nitrit, Sulfit, Selenat, Selenit, Chromat, Borat, Cyanid, Fluorid, Sulfid, Arsenat, Wolframat, Vanadat, Permanganat, Sulfat.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schadstoff organische Verbindungen, insbesondere ein oder mehrere der folgenden Verbindungen umfaßt, die in der Festsubstanz immobilisiert werden:

Formiat, Acetat, Sulfonate, Phenole, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schadstoff ein oder mehrere der folgenden Schwermetall-Kationen umfaßt, die in der Festsubstanz immobilisiert werden: Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Zinn, Chrom, Cadmium, Blei, Mangan, Arsen, Antimon, Wismut.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemenge Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid zugegeben wird.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Masseverhältnis zwischen Wasser 50 und Al in dem Gemenge auf einen Wert größer als 10:1 eingestellt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Wassers, bezogen auf das Gemenge, auf einen Wert von 10 bis 50 Vol.% 55 eingestellt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kontaminierte Material mit Aluminiumhydroxid und Wasser gemischt und anschließend das Bindemittel zugegeben wird.

21. Verfahren nach Anspruch I, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemenge zwischen 5 und 30 Gew.%, bevorzugt zwischen 10 und 20 Gew.% an Bindemittel zugegeben wird.

22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Zement oder Flugasche aus der Kohleverbrennung zugemischt wird. 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Flugaschen-, Hochofen- oder Portlandzement zugegeben wird.

24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel Braunkohle- oder Steinkohleflugasche zugegeben wird.

25. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bezogen auf das Gemenge weniger als 1 Gew.% Tonerdezement zugegeben wird.

26. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemenge in einem Zwangsmischer gemischt wird.

27. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemenge in einem Freifallmischer gemischt wird.

28. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemenge in einem Durchlaufmischer gemischt wird.

29. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens soviel Bindemittel zugesetzt wird, daß bei der Verfestigung des Gemenges ein chemisches Milieu geschaffen wird, in dem die schadstoffhaltigen Phasen stabil sind.

30. Verwendung des Gemenges oder der Festsubstanz nach einem der vorhergehenden Ansprüche zu baulichen Zwecken.

31. Verwendung des Gemenges oder der Festsubstanz nach Anspruch 30 zur Schaffung einer auf der Festsubstanz gründungsfähigen Fläche.

32. Verwendung des Gemenges oder der Festsubstanz nach Anspruch 30 in einem Fundament eines Bauwerks

33. Verwendung des Gemenges oder der Festsubstanz nach Anspruch 30 als Unterbau einer Straße.